

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

31.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 5 9 0 1
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 0 5 9 0 1]

出 願 人 株式会社クラレ
Applicant(s):

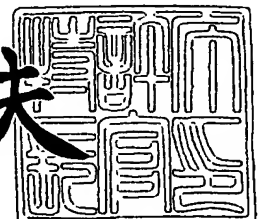
RECEIVED	
27 MAY 2004	
WIPO	PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 5 月 1 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 K02266AP00

【提出日】 平成15年 4月 9日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 29/04

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 谷本 征司

【発明者】

 【住所又は居所】 岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

 【氏名】 藤原 直樹

【特許出願人】

 【識別番号】 000001085

 【氏名又は名称】 株式会社クラレ

 【代表者】 和久井 康明

 【電話番号】 03-3277-3182

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008198

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 (メタ) アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 けん化度 70 モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、過酸化物と還元剤からなるレドックス系重合開始剤を用い、アクリル酸エステル系単量体およびメタクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を乳化（共）重合する際に、（1）鉄化合物、（2）前記単量体および（3）前記ビニルアルコール系重合体を重合初期に仕込み、前記過酸化物を重合系中に連続的あるいは断続的に添加して乳化（共）重合することを特徴とする（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 2】 さらに連鎖移動剤を重合初期に仕込むことを特徴とする請求項 1 記載の（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 3】 還元剤を重合初期に仕込むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 4】 過酸化物の使用量が、単量体 100 重量部に対して、純分で 0.01～1 重量%である請求項 1～3 のいずれかに記載の（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 5】 還元剤が、L（+）酒石酸および／または L（+）酒石酸ナトリウムである請求項 1～4 のいずれかに記載の（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 6】 鉄化合物の使用量が、全単量体に対して 1 ppm～50 ppm である請求項 1～5 のいずれかに記載の（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 7】 ビニルアルコール系重合体が、1, 2-グリコール結合を 1.9 モル%以上有するビニルアルコール系重合体である請求項 1～6 のいずれかに記載の（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【請求項 8】 ビニルアルコール系重合体が、分子内に炭素数 4 以下の α -オレフィン単位を 1～20 モル%含有するビニルアルコール系重合体である請求項 1～7 のいずれかに記載の（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビニルアルコール系重合体を分散剤とし、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を乳化（共）重合する（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法に関する。詳しくは、乳化（共）重合の安定性、重合の操作性に顕著に優れ、さらには得られるエマルジョンの皮膜強度、耐アルカリ性、機械的安定性にも優れる（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、（メタ）アクリル酸エステル系単量体を乳化重合したエマルジョンは塗料、紙加工および繊維加工などの分野で広く用いられている。これらの単量体の乳化重合においては、乳化重合の安定性の観点から通常、アニオン系あるいはノニオン系界面活性剤が安定剤として用いられる。しかし、界面活性剤を安定剤とするエマルジョンは機械的安定性に乏しい欠点があり、セメント、モルタル等の混和剤用途など、高い機械的安定性を必要とされる用途には使用し得ない問題点があった。

上記問題点を解決する目的で、重合度500以下、好ましくは300以下のポリビニルアルコール（PVA）を保護コロイドとする、あるいはPVA及び連鎖移動剤の存在下に乳化重合するといった手法が提案（特許文献1、特許文献2）され、エマルジョンの機械的安定性の改善が試みられた。しかしながら、このようなPVAを使用したのでは、PVA保護コロイドの特長が十分に発現せず、機械的安定性を完全に満足できず、また、エマルジョン皮膜の強度にも劣る欠点があった。また、メルカプト基を有するPVA系重合体を乳化分散安定剤に用いることが提案（特許文献3、特許文献4、特許文献5）されている。この場合、通常用いられる開始剤、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素単独あるいは各種還元剤との組合せによるレッドックス開始剤等では、該PVA系重合体へのグラフト効率が低く、十分実用的な安定性の確保が難しいという問題があり、また、該PVA系重合体のメルカプト基とレッドックス反応によつての

みラジカルを発生する臭素酸カリウム等の開始剤では、重合安定性の向上は認められるが、PVA系重合体のメルカプト基が消費された時点で、いわゆるD e a d-E n dとなり重合のコントロール及び完結が難しいという問題点があった。重合を開始して以降、熟成を開始するまでの間にポリビニルアルコールを添加してエマルジョンを製造する方法が開示（特許文献6）されているが、この方法では、乳化重合を開始させるときに乳化剤を使用しているために、各種用途に使用する場合に乳化剤がマイグレーションを起こし、物性に悪影響を及ぼすという問題があった。（メタ）アクリル酸エステル系単量体、ジエン系単量体等の単量体及び水溶性高分子保護コロイドを連続的または断続的に添加して重合する方法が提案（特許文献7）され、機械的安定性等が改善されている。しかしながら該手法は、各種単量体、保護コロイド、重合開始剤など多くの物質を重合系中に添加する必要があり、重合の操作性に劣るばかりでなく、不均一系である乳化重合においては、攪拌翼の形状、攪拌速度、重合スケール（重合槽の容量）など種々の因子に大きく影響され、再現性良くエマルジョンを得ることが難しいという欠点があった。また、アクリル酸エステル系単量体をPVAの存在下に粒子径0.5 μ m以下に乳化分散し、重合させる方法が提案（特許文献8）され、重合安定性などが改善されている。しかし、該手法では、ホモミキサーなど強制乳化装置が必須となり、また重合中、水相の酸素濃度を0.3 p p m以下に抑えるという厳しい条件下での重合が必要とされるなど、汎用的に用いることは困難である。

以上の様に、これまで、PVA系重合体を保護コロイドとした（メタ）アクリル酸エステル系樹脂エマルジョンの提案が各種なされているが、乳化重合の安定性、重合の操作性を完全に満足し、得られるエマルジョンの皮膜強度、耐アルカリ性、機械的安定性等の物性にも優れ、汎用的に使用可能なものは見られないのが現状であった。

【0003】

【特許文献1】

特開平4-185606号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】

特開平4-185607号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 3】

特開昭 60-197229 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 4】

特開平 6-128443 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 5】

特開平 7-278212 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 6】

特開平 8-245706 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 7】

特開平 11-335490 号公報 (特許請求の範囲)

【特許文献 8】

特開 2000-256424 号公報 (特許請求の範囲)

【0004】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、このような事情のもとで、乳化 (共) 重合の安定性、重合の操作性に顕著に優れ、さらには得られるエマルジョンの皮膜強度、耐アルカリ性、機械的安定性にも優れる (メタ) アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する水性エマルジョンの製造方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、けん化度 70 モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、過酸化物と還元剤からなるレドックス系重合開始剤を用い、アクリル酸エステル系単量体およびメタクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を乳化 (共) 重合する際に、(1) 鉄化合物、(2) 前記単量体および (3) 前記ビニルアルコール系重合体を重合初期に仕込み、前記過酸化物を重合系中に連続的あるいは断続的に添加して乳化 (共) 重合することを特徴とする (メタ) アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法が上記目的を満足するものであることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられるけん化度70モル%以上のビニルアルコール系重合体（以下、PVA系重合体と略記することがある）の製造方法としては特に制限はなく、公知の方法によりビニルエステルを重合し、けん化することにより得ることができる。

ここで、ビニルエステルとしては、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどが挙げられるが、酢酸ビニルが好ましく用いられる。

【0007】

また、該PVA系重合体は本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能なエチレン性不飽和単量体を共重合したものでも良い。このようなエチレン性不飽和単量体としては、例えば、エチレン、プロピレン、アクリル酸、メタクリル酸、フマル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、トリメチルー（3-アクリルアミド-3-ジメチルプロピル）-アンモニウムクロリド、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのナトリウム塩、エチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、塩化ビニル、臭化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、ビニルスルホン酸ナトリウム、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド類が挙げられる。

また、チオール酢酸、メルカプトプロピオン酸などのチオール化合物の存在下で、酢酸ビニルなどのビニルエステル系単量体を重合し、それをけん化することによって得られる末端変性物も用いることができる。

【0008】

本発明において分散剤として用いるPVA系重合体の重合度（粘度平均重合度）は特に制限されないが、通常100～3000、好ましくは200～2500、より好ましくは250～2000である。重合度が上記範囲にある場合、重合安定性がより向上する。

【0009】

PVA系重合体のけん化度は、70モル%以上であることが必要である。好ましくは75モル%～97モル%、より好ましくは80～95モル%である。けん化度が70モル%未満の場合、PVA系重合体本来の性質である水溶性が低下する懸念が生じる。

また、本発明においてビニルアルコール系重合体として1, 2-グリコール結合を1.9モル%以上有するビニルアルコール系重合体（以下、“高1, 2-グリコール結合含有PVA”と略記することがある）を使用する場合は、凍結融解安定性に優れたエマルジョンを得ることができる。高1, 2-グリコール結合含有PVAの製造方法としては特に制限はなく、公知の方法が使用可能である。例としてビニレンカーボネートを上記の1, 2-グリコール結合量になるようにビニルエステルと共重合する方法、ビニルエステルの重合温度を通常の方法より高い温度、例えば75～200℃として、加圧下に重合する方法などが挙げられる。後者の方法においては、重合温度は95～190℃であることが好ましく、100～180℃であることが特に好ましい。また加圧条件としては、重合系が沸点以下になるように選択することが重要であり、好適には0.2MPa以上、さらに好適には0.3MPa以上である。また上限は5MPa以下が好適であり、さらに3MPa以下がより好適である。上記の重合はラジカル重合開始剤の存在下、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などいずれの方法でも行うことができるが、溶液重合、とくにメタノールを溶媒とする溶液重合法が好適である。このようにして得られたビニルエステル重合体を通常の方法によりけん化することにより高1, 2-グリコール結合含有ビニルアルコール系重合体を得られる。ビニルアルコール系重合体の1, 2-グリコール結合の含有量は1.9モル%以上であることが好適であり、より好ましくは1.95モル%以上、さらに好ましくは2.0モル%以上、最適には2.1モル%以上である。また、1, 2-グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで、1, 2-グリコール結合の含有量はNMRスペクトルの解析から求められる。

また、本発明においてビニルアルコール系重合体として、分子内に炭素数4以

下の α -オレフィン単位を1～20モル%含有するビニルアルコール系重合体（ α -オレフィン変性PVAと略記することがある）を使用する場合は、耐水性に優れたエマルジョンを得ることができる。 α -オレフィン変性PVAは、ビニルエステルと炭素数4以下の α -オレフィンとの共重合体をけん化することにより得ることができる。ここで炭素数4以下の α -オレフィン単位としては、エチレン、プロピレン、ブチレン、イソブチレン単位が挙げられるが、エチレン単位が好ましく用いられる。

エチレン単位を代表とする α -オレフィン単位の含有量は、1～20モル%であることが好適であり、より好ましくは1.5モル%以上、さらに好ましくは2モル%以上であり、また好ましくは15モル%以下、さらに好ましくは12モル%以下である。エチレン単位を代表とする α -オレフィン単位がこの範囲にある時、耐水性により優れるエマルジョンが得られる。

また、 α -オレフィン単位を1～20モル%含有するビニルアルコール系重合体としては、 α -オレフィン単位をXモル%とすると、 $1, 2$ -グリコール結合を $(1.7 - X/40)$ モル%以上有するビニルアルコール系重合体も本発明の好ましい態様の一つであり、この重合体を使用することにより、乳化重合時の安定性がより向上する。

この重合体の製法としては、例えば、ビニレンカーボネートを上記の $1, 2$ -グリコール結合量になるようエチレンと共重合する方法、エチレンとビニルエステル系単量体を共重合する際、重合温度を通常条件より高い温度、例えば75～200℃として、加圧下に重合する方法などが挙げられる。後者の方法において、重合温度は特に制限されないが通常95～190℃、好ましくは100～160℃で実施される。

この場合、 $1, 2$ -グリコール結合の含有量は、 $(1.7 - X/40)$ モル%以上であることが好ましく、より好ましくは $(1.75 - X/40)$ モル%以上、さらに好ましくは $(1.8 - X/40)$ モル%以上、最適には $(1.9 - X/40)$ モル%以上である。また、 $1, 2$ -グリコール結合の含有量は4モル%以下であることが好ましく、さらに好ましくは3.5モル%以下、最適には3.2モル%以下である。ここで $1, 2$ -グリコール結合の含有量はNMRスペクトル

の解析から求められる。

【0010】

また本発明において分散剤に用いるPVA系重合体の使用量は特に制限されないが、用いる単量体100重量部に対して、1～20重量部、好ましくは2～15重量部、より好ましくは2.5～10重量部である。PVA系重合体の使用量が1重量部未満であると、重合安定性が低下する恐れがあり、一方、20重量部を越える場合には得られるエマルジョンの粘度が高くなり、操作性に劣る懸念が生じる。

【0011】

本発明の(メタ)アクリル酸エステル系樹脂エマルジョンの製造方法において、分散質を構成する重合体は、アクリル酸エステル系単量体、メタクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも1種の単量体を(共)重合したものである。該単量体としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸i-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸オクタデシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸i-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸オクタデシル等のメタクリル酸エステル類などが挙げられる。

【0012】

また、上記分散質を構成する重合体は、本発明の効果を損なわない範囲で共重合可能な他の単量体を共重合したものでも構わない。このような単量体としては、エチレン、プロピレン、イソブチレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、ビニリデンクロリド、ビニリデンフルオリドなどのハロゲン化オレフィン、蟻酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ピバリン酸ビニルなどのビニルエステル系単量体、アクリル酸、メタクリル酸等のカルボキシル基含有単量体、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、ジアリルフタレートなどの多官能性単量体、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン

スルホン酸およびそのナトリウム塩またはカリウム塩等のスチレン系単量体、またブタジエン、イソプレン、クロロプレン等のジエン系単量体などが挙げられる。これら他の単量体の使用量は全単量体に対し30重量%以下が好ましく、さらには20重量%以下が好ましい。

【0013】

本発明の製造方法では、重合初期に、鉄化合物を、特にその全量を添加することが、重合操作性をより優れたものにすることから重要である。鉄化合物としては特に制限されないが、塩化第一鉄、硫酸第一鉄、塩化第二鉄、硝酸第二鉄および硫酸第二鉄から選ばれる少なくとも1種の鉄化合物が好ましく用いられ、中でも塩化第一鉄、硫酸第一鉄が特に好ましく用いられる。

【0014】

鉄化合物の使用量は特に制限されないが、通常使用する全単量体に対して1 ppm～50 ppm、より好ましくは5 ppm～30 ppmである。鉄化合物の使用量がこの範囲内にあるとき、重合操作性が良好である。鉄化合物はその全量を重合初期に系中に仕込んで用いることが好適である。

【0015】

本発明の製造方法では、過酸化物と還元剤からなるレドックス系重合開始剤を用いる。過酸化物としては特に制限されないが、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムおよびトープチルヒドロパーオキシドなどが用いられ、特に過酸化水素が好ましく用いられる。過酸化物は、連続的あるいは断続的に添加することが必要である。連続的あるいは断続的に添加することにより、重合操作性が向上する。

【0016】

過酸化物として過酸化水素を用いる場合、過酸化水素の0.1～5%水溶液、好ましくは0.2～3%水溶液、さらに好ましくは0.25～2%水溶液を用いることにより、重合の操作性が向上する。また、単量体100重量部に対して、過酸化物を純分で0.01～1重量%用いた場合、重合の安定性が向上する。

【0017】

また、過酸化物として過酸化水素が用いられる場合、還元剤としては、酒石酸

、L-アスコルビン酸、ロンガリット、あるいはこれらのこれらの金属塩が好適に用いられる。また、過酸化物として過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウムが用いられる場合、還元剤としては、亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウムが好適に用いられる。還元剤の添加方法は特に制限されないが、重合初期に全量を添加する方法が、重合操作性の観点から好適である。

還元剤の使用量は特に限定されないが、重合開始剤（過酸化物）に対して、0.05～3当量用い、好ましくは0.1～2当量、より好ましくは0.3～1.5当量である。

上記還元剤のうち、酒石酸および／またはその金属塩が好適に用いられる。酒石酸としては右旋性のL（+）酒石酸、左旋性のD（-）酒石酸、これら対掌体のラセミ化合物であるDL酒石酸があり、特に制限されないが、これらの中でもL（+）酒石酸を用いた場合、乳化重合操作性が顕著に良好であり、好ましく用いられる。また、酒石酸の金属塩を用いることも可能であり、金属の種類は特に制限されないが、酒石酸ナトリウムが好適に用いられる。中でもL（+）酒石酸ナトリウムが好ましく用いられる。L（+）酒石酸ナトリウムを用いた場合、重合操作性が最適となる。

【0018】

また、本発明の製造方法では、鉄化合物、単量体、PVA系重合体を重合初期に仕込むことが重要である。とくにそれらの全量を重合初期に仕込むことが好適である。該手法をとることにより、重合の操作性が向上するのみならず、乳化重合の安定性が顕著に向上する。なお、ここで、重合初期とは、重合開始直前または直後を言う。

【0019】

本発明の製造方法においては、連鎖移動剤を重合初期に添加することで、さらに重合安定性を向上させることが可能となる。連鎖移動剤としては、乳化重合時に連鎖移動をおこす化合物であれば特に制限されないが、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、n

ーブチルアルデヒド、フルフラール、ベンズアルデヒド等のアルデヒド類、2-メルカプトエタノール、3-メルカプトプロピオン酸、n-ドデシルメルカプタン、t-ドデシルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、n-ブチルメルカプタン、t-ブチルメルカプタン、2-エチルヘキシルチオグリコレート、チオグリコール酸オクチル等のメルカプタン類などが挙げられる。このうちメルカプタン系の連鎖移動剤が好適である。

【0020】

連鎖移動剤の添加量は特に制限されないが、全単量体100重量部に対して、0.01～50重量部、好ましくは0.1～30重量部である。

【0021】

本発明の製造方法では、エマルジョンの固形分濃度は特に制限されないが、通常、20～70重量%、好ましくは30～65重量%、さらに好ましくは40～60重量%である。固形分濃度が20重量%未満の場合、エマルジョンの放置安定性が低下し、2相に分離する恐れがあり、70重量%を越える場合、重合時の安定性が低下する懸念が生じる。

【0022】

本発明の製造方法で得られるエマルジョンは、マロン式機械的安定性測定装置により室温20℃において0.5kg/cm²の荷重下、1000rpmで10分間試験を行った後、60メッシュ（ASTM式標準フルイ）ステンレス製金網でろ過した場合、ろ過残渣がエマルジョンの固形分に対して0.3重量%以下であることが好適であり、好ましくは0.2重量%以下であり、さらに好ましくは0.1重量%以下である。ろ過残渣が前記範囲にあるとき、エマルジョンは機械的安定性が良好であると言える。

【0023】

また、本発明の製造方法で得られるエマルジョンは、該エマルジョンを室温20℃において、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム上に製膜した厚さ500μmの皮膜を、1Nの水酸化ナトリウム水溶液に室温20℃で、24時間浸漬した場合、該皮膜の溶出率が10%以下であることが好適であり、より好ましくは8%以下であり、さらに好ましくは7%以下である。また、該皮膜の膨

潤率は30%以下であることが好適であり、より好ましくは25%以下であり、さらに好ましくは20%以下である。溶出率、膨潤率が前記範囲にあるとき、耐アルカリ性に優れた皮膜を形成する水性エマルジョンであると言える。溶出率、膨潤率の測定法は後述する。

【0024】

上記の方法で得られるエマルジョンはそのままで用いることができるが、必要があれば、本発明の効果を損なわない範囲で、従来公知の各種エマルジョンを添加して用いることができる。また、本発明により得られるエマルジョンには、通常使用される添加剤を添加することができる。この添加剤の例としては、有機溶剤類（トルエン、キシレン等の芳香族類、アルコール類、ケトン類、エステル類、含ハロゲン系溶剤類等）、可塑剤、沈殿防止剤、増粘剤、流動性改良剤、防腐剤、防錆剤、消泡剤、充填剤、湿潤剤、着色剤等が挙げられる。

【0025】

本発明の製造方法により得られるエマルジョンは、皮膜強度、機械的安定性に優れ、さらには耐アルカリ性に優れるため、塗料、水硬性物質の混和剤、打継ぎ材、各種接着剤、含浸紙用、不織製品用のバインダー、塗料、紙加工および繊維加工、コーティング剤などの分野で好適に用いられる。

【0026】

【実施例】

次に、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下の実施例および比較例において「部」および「%」は、特に断らない限り重量基準を意味する。

【0027】

実施例 1

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水750g、PVA-1 {重合度500、けん化度(DH)88モル%、(株)クラレ製PVA-205} 40gを仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル266g、アクリル酸ブチル266gを仕込み、120rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後

、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウム (TAS) の 10% 水溶液 25 g を添加した。次に、過酸化水素 (H₂O₂) の 0.5% 水溶液 100 g を 3 時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始 5 分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を 50 ~ 55 °C に保って重合を進めたところ、重合温度は 58 ~ 62 °C で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1 時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度 39.8% のエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンを次の方法により評価した。その結果を表 1 に示す。

【0028】

(エマルジョンの評価)

(1) 重合操作性

重合開始からの重合温度の推移を測定し、重合熱による温度上昇の程度を観察し、重合のコントロールが容易か否かで判断した。重合推移温度の幅が小さいほど重合のコントロールが容易であることを示す。

(2) 乳化重合安定性

得られたエマルジョンを、60 メッシュ (ASTM 式標準フルイ) のステンレス製金網を用いてろ過した。ろ過後、金網上の残渣を採取し、重量を測定した。エマルジョン固形分 1 kg あたりの残渣量を表 1 に示す。

(3) 皮膜強度

得られたエマルジョンを室温 20 °C、65% RH 下で、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に流延し、7 日間乾燥させて厚さ 500 μm の乾燥皮膜を得た。得られた乾燥皮膜を 20 °C、60% RH 下で 1 週間調湿したのち、皮膜引張り強度 (引張り速度: 5 cm/min) を測定した。

(4) 耐アルカリ性

得られた水性エマルジョンを室温 20 °C、65% RH 下で、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に流延し、7 日間乾燥させて厚さ 500 μm の乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径 2.5 cm に打ち抜き、それを試料として 1 N 水酸化ナトリウム水溶液中に室温 20 °C で 24 時間浸漬した場合の、皮膜の溶出率、膨潤率を求めた。

溶出率 (%) : $\{1 - (\text{浸漬後の皮膜絶乾重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量})\} \times 100$

膨潤率 (%) : $\{(\text{浸漬後の皮膜吸水重量} / \text{浸漬前の皮膜絶乾重量}) - 1\} \times 100$

* 浸漬前の皮膜絶乾重量 ; 浸漬前の皮膜重量 (含水) - $\{\text{浸漬前の皮膜重量 (含水)} \times \text{皮膜含水率} (\%) / 100\}$

* 皮膜含水率 ; 皮膜 (20℃ 1 N 水酸化ナトリウム水溶液に浸漬するサンプルとは別のサンプル) を、105℃、4 時間で絶乾し、皮膜の含水率をあらかじめ求める。

* 浸漬後の皮膜絶乾重量 ; 浸漬後の皮膜を 105℃、4 時間で絶乾した重量。

* 浸漬後の皮膜吸水重量 ; 浸漬後の皮膜を 1 N 水酸化ナトリウム水溶液中から引き上げた後、皮膜についた水分をガーゼで拭き取り秤量。

(5) 機械的安定性

得られた水性エマルジョンを、マロン式機械的安定性測定機を用い、室温 20℃において、0.5 kg/cm² の荷重下 1000 rpm で 10 分間試験を行った後、60 メッシュ (ASTM 式標準フルイ) ステンレス製金網を用いてろ過し、水性エマルジョンの固形分重量に対するろ過残渣重量の割合 (%) を測定した。ろ過残渣重量の割合が少ないほど機械的安定性が優れていることを示す。

なお、固形分濃度およびろ過残渣重量の測定は次のとおりである。

固形分濃度測定法

得られたエマルジョン約 3 g をアルミ皿にとり、精秤後、105℃の乾燥機で 24 時間乾燥し、水分を揮発させた。その後の乾燥物の重量を測定し、重量比から固形分濃度を算出した。

ろ過残渣重量の測定法

ろ過残渣を 105℃の乾燥機で 24 時間乾燥し、水分を揮発させ、乾燥物の重量をろ過残渣重量とした。

【0029】

比較例 1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リ

ットルガラス製重合容器に、イオン交換水を 750 g、PVA-1 を 40 g 仕込み、95℃で完全に溶解した。次に窒素置換を行い、120 rpm で攪拌しながら、60℃に調整した後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウムの 10% 水溶液 25 g を添加した。その後、メタクリル酸メチル 266 g とアクリル酸ブチル 266 g の混合液を滴下ロートから 2 時間目標で連続的に添加し、併せて 0.5% 過酸化水素水溶液 100 g を 3 時間目標で連続的に添加を開始した。外温を 55℃に保って重合を行っていたところ、1 時間後、重合系がゲル化したため、試験を中止した。

【0030】

比較例 2

実施例 1 において塩化第一鉄を用いなかった他は、実施例 1 と同様の仕込みで過酸化水素水溶液の添加を開始した。過酸化水素添加開始 15 分後に発熱、乳化重合が開始したため、外温を 50℃に調整し、過酸化水素の添加を続けたところ、重合温度が 65℃に達したため、過酸化水素の添加を中断した。しかし、発熱は止まらず、重合温度が 70℃に達したため、重合のコントロールが出来ないと判断し、試験を中止した。

【0031】

実施例 2

実施例 1 において、さらに n-ドデシルメルカプタンを 2.6 g 重合初期に仕込んだ他は、実施例 1 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0032】

比較例 3

比較例 1 において、さらに n-ドデシルメルカプタンを 2.6 g 重合初期に仕込んだ他は、比較例 1 と同様に乳化重合を試みた。しかし、重合開始 1 時間 30 分後に重合系がゲル化し、試験を中止した。

【0033】

比較例 4

比較例 2 において、さらに n-ドデシルメルカプタンを 2.6 g 重合初期に仕

込んだ他は、比較例 2 と同様に乳化重合を試みた。しかし、比較例 2 と同様、発熱をコントロールすることが不可能であり、試験を中止した。

【0034】

実施例 3

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-2 {重合度 1700、けん化度 88 モル%、(株)クラレ製 PVA-217} を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0035】

比較例 5

比較例 3 において PVA-1 の代わりに、PVA-2 を用いた他は、比較例 3 と同様に乳化重合を試みたが、重合開始 40 分後に系がゲル化し、試験を中止した。

【0036】

実施例 4

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-3 {重合度 2400、けん化度 88 モル%、(株)クラレ製 PVA-224} を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0037】

実施例 5

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-4 {重合度 500、けん化度 80 モル%、(株)クラレ製 PVA-405} を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0038】

実施例 6

実施例 2 において PVA-1 の代わりに、PVA-5 (重合度 500、けん化度 93 モル%) を用いた他は、実施例 2 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0039】

実施例 7

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-1を40 g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル266 g、アクリル酸ブチル266 gを仕込み、120 rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058 g、亜硫酸水素ナトリウム(SHS)の10%水溶液10 gを添加した。次に、過硫酸カリウム(KPS)の0.5%水溶液50 gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過硫酸カリウム添加開始10分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は56～65℃で推移した。過硫酸カリウム水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.7%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表1に示す。

【0040】

実施例 8

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-1を40 g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル266 g、アクリル酸ブチル266 gを仕込み、120 rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058 g、L(+)酒石酸ナトリウムの10%水溶液25 gを添加した。次に、過酸化水素の7%水溶液7 gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始3分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は55～65℃で推移した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.8%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表1に示す。

【0041】

実施例 9

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-1を40 g仕込み、95℃で

完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル 399 g、アクリル酸ブチル 133 g、n-ドデシルメルカプタン 2.6 g を仕込み、120 rpm で攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウムの 10% 水溶液 25 g を添加した。次に、過酸化水素の 0.5% 水溶液 100 g を 3 時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始 5 分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を 50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は 58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1 時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度 39.8% のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0042】

比較例 6

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水 750 g、PVA-6（重合度 500、けん化度 88 モル%、末端にメルカプト基 1.5×10^{-5} 当量/g を含有）40 g を仕込み、95℃で完全に溶解した。次に窒素置換を行い、120 rpm で攪拌しながら、60℃に調整した後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウムの 10% 水溶液 25 g を添加した。その後、メタクリル酸メチル 399 g とアクリル酸ブチル 133 g の混合液を滴下ロートから 2 時間で連続的に添加、併せて 0.5% 過酸化水素水溶液 100 g を 3 時間で連続的に添加を行った。添加後、1 時間熟成を行った後、系を冷却していたところ、系がゲル化したため、試験を中止した。

【0043】

実施例 10

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を 750 g、PVA-1 を 40 g を仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル 133 g、アクリル酸ブチル 399 g、n-ドデシルメルカプタン 2.6 g を仕込み、120 rpm で攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+)

酒石酸ナトリウムの10%水溶液25gを添加した。次に、過酸化水素の0.5%水溶液100gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始5分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50~55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は58~62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.7%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表1に示す。

【0044】

実施例11

実施例2においてイカリ型攪拌翼の代わりに、3段パドル型攪拌翼を用いた他は、実施例2と同様に乳化重合を行い、安定にエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表1に示す。

【0045】

比較例7 (特開平11-335490号公報に記載の方法)

PVA-1の40gをイオン交換水400gに添加して、95℃に加熱、溶解した水溶液を20℃に冷却し、メタクリル酸メチル266gおよびアクリル酸ブチル266gからなる単量体混合物を混合、攪拌して、単量体乳化物を得た。別途、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、3段パドル型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水350gおよびエタノール10gを装入して温度を80℃に昇温し、80℃を維持した状態で、過硫酸アンモニウム(APS)0.5gをイオン交換水10gに溶解した開始剤溶液を添加した。2分後に重合容器に前記単量体乳化物の添加を開始し、4時間かけて添加を終了した。添加終了後、さらに2時間攪拌を継続し、熟成を行った後、冷却してエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表1に示す。

【0046】

比較例8 (特開平4-185606号公報に記載の方法)

温度計、イカリ型攪拌翼、還流冷却器、窒素吹き込み口および滴下ロートを備えた内容量2リットルの重合容器中でPVA-7(重合度100、けん化度88モル%)80gをイオン交換水680gに添加して、95℃に加熱、攪拌して溶

解し、その後 70℃ に冷却、窒素置換を行った。別の容器にメタクリル酸メチル 200 g、アクリル酸ブチル 200 g、アクリル酸 6 g を混合し、窒素置換を行った。0.5% 過硫酸カリウム水溶液 10 g と混合単量体の 40 g を重合容器に添加して初期重合を行い、ついで残りの混合単量体を 3 時間にわたって滴下した。その間、0.5% 過硫酸カリウム水溶液 15 g を同時に連続添加した。滴下終了後、さらに 1 時間熟成を行った後、冷却し、10% アンモニア水で pH 7.5 に調整した。得られたエマルジョンの評価を併せて表 1 に示す。

【0047】

【表1】

	乳化重合条件				重合温度の推移				エマルジョン評価結果				機械的安定性			
	PVA		単量体		重合温度(°C)	還元剤(初期一括)	過酸化剤(連続添加)	鉄化合物(初期一括)	移動剤(初期一括)	単量体添加方法	重合温度(°C)	安定性(g)	皮膜強度(kg/cm ²)	耐アルカリ性(%)	耐アルコール性(%)	機械的安定性(%)
	DH(モル%)	添加方法	フタリカルレート	フタリカルレート												
実施例1	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	-	初期一括	58-62	0.5	145	9	22	0.3
比較例1	88	初期一括	50/50(重量比)	連続		TAS	HPO	有り	-	連続						
比較例2	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括		TAS	HPO	なし	-	初期一括						
実施例2	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	初期一括	58-62	0.1	155	5	17	0.1
比較例3	88	初期一括	50/50(重量比)	連続		TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	連続						
比較例4	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括		TAS	HPO	なし	n-ブチルアルコール	初期一括						
実施例3	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	初期一括	58-62	0.3	170	4	18	0.2
比較例5	88	初期一括	50/50(重量比)	連続		TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	連続						
実施例4	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	初期一括	58-62	1	160	7	25	0.8
実施例5	80	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	初期一括	58-62	0.1	150	7	20	0.1
実施例6	93	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	初期一括	58-62	0.3	150	6	19	0.5
実施例7	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	56-65	SHS	KPS	有り	-	初期一括	56-65	0.7	130	13	30	0.8
実施例8	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	55-65	TAS	HPO	有り	-	初期一括	55-65	0.8	140	11	25	0.6
実施例9	88	初期一括	25/75(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	初期一括	58-62	0.3	150	8	22	0.2
比較例6	88	初期一括	25/75(重量比)	連続		TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	連続						
実施例10	88	初期一括	75/25(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	初期一括	58-62	0.3	150	7	20	0.2
実施例11	88	初期一括	50/50(重量比)	初期一括	58-62	TAS	HPO	有り	n-ブチルアルコール	初期一括	58-62	0.1	155	5	17	0.1
比較例7	88	連続添加	50/50(重量比)	連続	75-85	-	APS	なし	イソノール	連続	75-85	1.2	120	15	33	1.5
比較例8	88	初期一括	50/50(重量比)	連続	65-75	-	KPS	なし	-	連続	65-75	1.3	80	22	40	2

HPO:過酸化水素、KPS:過硫酸カリウム、APS:過硫酸アンモニウム
 実施例11:イカリ型攪拌器に変え、3段パドル型攪拌器を使用

【0048】

次に、ビニルアルコール系重合体として、高1, 2-グリコール結合含有PVAを使用した実施例を挙げる。

製造例 1

攪拌機、窒素導入口、開始剤導入口を備えた5 L加圧反応槽に酢酸ビニル2500 g、メタノール500 gおよび酒石酸0.088 gを仕込み、室温下に窒素ガスによるバブリングをしながら反応槽圧力を2.0 MPaまで昇圧して10分間放置した後、放圧するという操作を3回繰り返して系中を窒素置換した。開始剤として2, 2'-アゾビス(シクロヘキサノ-1-カルボニトリル)(V-40)をメタノールに溶解した濃度0.2 g/L溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。次いで上記の反応槽内温を120℃に升温した。このときの反応槽圧力は0.5 MPaであった。次いで、上記の開始剤溶液2.5 mlを注入し重合を開始した。重合中は重合温度を120℃に維持し、上記の開始剤溶液を用いて10.0 ml/hでV-40を連続添加して重合を実施した。重合中の反応槽圧力は0.5 MPaであった。3時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は24%であった。次いで、30℃減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液(濃度33%)を得た。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が25%となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液400 g(溶液中のポリ酢酸ビニル100 g)に、40℃で4.6 g(ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対してモル比(MR)0.01)のアルカリ溶液(NaOHの10%メタノール溶液)を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約16分で系がゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル1000 gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体のPVAにメタノール1000 gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られたPVAを乾燥機中70℃で2日間放置して乾燥PVA(PVA-21)を得た。得られたPVA(PVA-21)のけん化度は88モル%であった。また、重合後未反応酢酸ビ

ニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比 0.5 でけん化して、粉碎したものを 60℃ で 5 時間放置してけん化を進行させた後、メタノールによるソックスレー洗浄を 3 日間実施し、次いで 80℃ で 3 日間減圧乾燥を行って精製 PVA を得た。該 PVA の平均重合度を常法の JIS K6726 に準じて測定したところ 500 であった。PVA の 1, 2-グリコール結合含有量は NMR のピークから求めることができる。けん化度 99.9 モル% 以上にけん化後、十分にメタノール洗浄を行い、次いで 90℃ 減圧乾燥を 2 日間した PVA を DMSO-D6 に溶解し、トリフルオロ酢酸を数滴加えた試料を 500 MHz のプロトン NMR (JEOL GX-500) を用いて 80℃ で測定する。

ビニルアルコール単位のメチン由来のピークは 3.2 ~ 4.0 ppm (積分値 A)、1, 2-グリコール結合の 1 つのメチン由来のピークは 3.25 ppm (積分値 B) に帰属され、次式で 1, 2-グリコール結合含有量を算出できる。

$$1, 2\text{-グリコール結合含有量 (モル\%)} = B/A \times 100$$

該精製 PVA の 1, 2-グリコール結合量を 500 MHz プロトン NMR (JEOL GX-500) 装置による測定から前述のとおり求めたところ、2.2 モル% であった。

【0049】

製造例 2

攪拌機、窒素導入口、開始剤導入口を備えた 5 L 加圧反応槽に酢酸ビニル 2700 g、メタノール 300 g および酒石酸 0.086 g を仕込み、室温下に窒素ガスによるバブリングをしながら反応槽圧力を 2.0 MPa まで昇圧して 10 分間放置した後、放圧するという操作を 3 回繰り返して系中を窒素置換した。開始剤として 2, 2'-アゾビス (N-ブチルー 2-メチルプロピオンアミド) をメタノールに溶解した濃度 0.1 g/L 溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。次いで上記の反応槽内温を 150℃ に昇温した。このときの反応槽圧力は 1.0 MPa であった。次いで、上記の開始剤溶液 15.0 ml を注入し重合を開始した。重合中は重合温度を 150℃ に維持し、上記の開始剤溶液を用いて 15.8 ml/h r で 2, 2'-アゾビス (N-ブチルー 2-メ

チルプロピオンアミド)を連続添加して重合を実施した。重合中の反応槽圧力は 1.0 MPa であった。4 時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は 35% であった。次いで、30℃減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液(濃度 33%)を得た。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が 25% となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液 400 g (溶液中のポリ酢酸ビニル 100 g) に、40℃で 4.6 g (ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対してモル比(MR) 0.01)のアルカリ溶液(NaOH の 10%メタノール溶液)を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約 15 分でゲル化したものを粉砕器にて粉砕し、1 時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル 1000 g を加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体の PVA にメタノール 1000 g を加えて室温で 3 時間放置洗浄した。上記洗浄操作を 3 回繰り返した後、遠心脱液して得られた PVA を乾燥機中 70℃で 2 日間放置して乾燥 PVA (PVA-23) を得た。得られた PVA (PVA-23) のけん化度は 88 モル%であった。また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比 0.5 でけん化した後、粉砕したものを 60℃で 5 時間放置してけん化を進行させた後、メタノールによるソックスレー洗浄を 3 日間実施し、次いで 80℃で 3 日間減圧乾燥を行って精製 PVA を得た。該 PVA の平均重合度を常法の JIS K6726 に準じて測定したところ 500 であった。該精製 PVA の 1,2-グリコール結合量を 500 MHz プロトン NMR (JEOL GX-500) 装置による測定から前述のとおり求めたところ、2.5 モル%であった。

【0050】

製造例 3

攪拌機、窒素導入口、開始剤導入口を備えた 5 L 加圧反応槽に酢酸ビニル 2940 g、メタノール 60 g および酒石酸 0.088 g を仕込み、室温下に窒素ガスによるバブリングをしながら反応槽圧力を 2.0 MPa まで昇圧して 10 分間放置した後、放圧するという操作を 3 回繰り返して系中を窒素置換した。開始剤

として2, 2'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)(V-40)をメタノールに溶解した濃度0.2 g/L溶液を調製し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。次いで上記の反応槽内温を120℃に昇温した。このときの反応槽圧力は0.5 MPaであった。次いで、上記の開始剤溶液2.5 mlを注入し重合を開始した。重合中は重合温度を120℃に維持し、上記の開始剤溶液を用いて10.0 ml/hrでV-40を連続添加して重合を実施した。重合中の反応槽圧力は0.5 MPaであった。3時間後に冷却して重合を停止した。このときの固形分濃度は24%であった。次いで、30℃減圧下にメタノールを時々添加しながら未反応酢酸ビニルモノマーの除去を行い、ポリ酢酸ビニルのメタノール溶液(濃度33%)を得た。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が25%となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液400 g(溶液中のポリ酢酸ビニル100 g)に、40℃で11.6 g(ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対してモル比(MR)0.025)のアルカリ溶液(NaOHの10%メタノール溶液)を添加してけん化を行った。アルカリ添加後約2分で系がゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、1時間放置してけん化を進行させた後、酢酸メチル1000 gを加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾別して得られた白色固体のPVAにメタノール1000 gを加えて室温で3時間放置洗浄した。上記洗浄操作を3回繰り返した後、遠心脱液して得られたPVAを乾燥機中70℃で2日間放置して乾燥PVA(PVA-24)を得た。得られたPVA(PVA-24)のけん化度は88モル%であった。また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比0.5でけん化して、粉碎したものを60℃で5時間放置してけん化を進行させた後、メタノールによるソックスレー洗浄を3日間実施し、次いで80℃で3日間減圧乾燥を行って精製PVAを得た。該PVAの平均重合度を常法のJISK 6726に準じて測定したところ1700であった。該精製PVAの1,2-グリコール結合量を500 MHzプロトンNMR(JEOL GX-500)装置による測定から前述のとおり求めたところ、2.2モル%であった。

【0051】

製造例 4

製造例 2 において用いたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を用い、アルカリ溶液 (NaOH の 10% メタノール溶液) を 2.3 g (ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対してモル比 (MR) 0.005) 用いた他は製造例 1 と同様にして、けん化度 80 モル% の PVA-26 を得た。製造例 1 と同様に、該 PVA の平均重合度を常法の JIS K6726 に準じて測定したところ 500 であった。該精製 PVA の 1,2-グリコール結合量を 500 MHz プロトン NMR (JEOL GX-500) 装置による測定から前述のとおり求めたところ、2.5 モル% であった。

【0052】

製造例 5

製造例 1 において用いたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を用い、アルカリ溶液 (NaOH の 10% メタノール溶液) を 6.9 g (ポリ酢酸ビニル中の酢酸ビニル単位に対してモル比 (MR) 0.015) 用いた他は製造例 1 と同様にして、けん化度 93 モル% の PVA-27 を得た。製造例 1 と同様に、該 PVA の平均重合度を常法の JIS K6726 に準じて測定したところ 500 であった。該精製 PVA の 1,2-グリコール結合量を 500 MHz プロトン NMR (JEOL GX-500) 装置による測定から前述のとおり求めたところ、2.2 モル% であった。

【0053】

実施例 21

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を 750 g、PVA-21 を 40 g 仕込み、95℃ で完全に溶解した。60℃ に冷却後、メタクリル酸メチル (MMA) 266 g、アクリル酸ブチル (BA) 266 g を仕込み、120 rpm で攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウムの 10% 水溶液 25 g を添加した。次に、過酸化水素の 0.5% 水溶液 100 g を 3 時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始 5 分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を 50~55℃ に保って重合

を進めたところ、重合温度は58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.8%のエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンを次の方法により評価した。その結果を表2に示す。

【0054】

(エマルジョンの評価)

(3) 凍結融解安定性

試料50gをポリエチレン製のびんに取り、試料を-15℃で16時間保った後、30℃の恒温水槽中に1時間放置し、その後状態を観察、以下の基準により評価した。

◎流動性良好、○増粘するも流動性有り、△混ぜれば流動性戻る、×ゲル化

【0055】

比較例 2 1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750g、製造例1で得られたPVA-21を40g仕込み、9.5℃で完全に溶解した。次に窒素置換を行い、120rpmで攪拌しながら、60℃に調整した後、塩化第一鉄0.0058g、L(+)酒石酸ナトリウムの10%水溶液25gを添加した。その後、メタクリル酸メチル266gとアクリル酸ブチル266gの混合液を滴下ロートから2時間目標で連続的に添加、併せて0.5%過酸化水素水溶液100gを3時間目標で連続的に添加を開始した。外温を55℃に保って重合を行っていたところ、1時間後、重合系がゲル化したため、試験を中止した。

【0056】

比較例 2 2

実施例21において塩化第一鉄を用いなかった他は、実施例21と同様の仕込みで過酸化水素水溶液の添加を開始した。15分後に発熱、乳化重合が開始したため、外温を50℃に調整し、過酸化水素の添加を続けたところ、重合温度が65℃に達したため、過酸化水素の添加を中断した。しかし、発熱は止まらず、重合温度が70℃に達したため、重合のコントロールが出来ないと判断し、試験を

中止した。

【0057】

実施例 2 2

実施例 2 1 においてさらに n-ドデシルメルカプタンを 2.6 g 重合初期に仕込んだ他は、実施例 2 1 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 2 に示す。

【0058】

比較例 2 3

比較例 2 1 においてさらに n-ドデシルメルカプタンを 2.6 g 重合初期に仕込んだ他は、比較例 2 1 と同様に乳化重合を試みた。しかし、重合開始 1 時間 30 分後に重合系がゲル化し、試験を中止した。

【0059】

比較例 2 4

比較例 2 2 において、さらに n-ドデシルメルカプタンを 2.6 g 重合初期に仕込んだ他は、比較例 2 2 と同様に乳化重合を試みた。しかし、比較例 2 2 同様、発熱をコントロールすることが不可能であり、試験を中止した。

【0060】

実施例 2 3

実施例 2 2 において PVA-2 1 の代わりに、製造例 2 で得られた PVA-2 3 を用いた他は、実施例 2 2 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 2 に示す。

【0061】

実施例 2 4

実施例 2 2 において PVA-2 1 の代わりに、製造例 3 で得られた PVA-2 4 を用いた他は、実施例 2 2 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 2 に示す。

【0062】

実施例 2 5

実施例 2 2 において PVA-2 1 の代わりに、PVA-2 6 を用いた他は、実

施例 22 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 2 に示す。

【0063】

実施例 26

実施例 22 において PVA-21 の代わりに、PVA-27 を用いた他は、実施例 22 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表 2 に示す。

【0064】

実施例 27

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を 750 g、PVA-21 を 40 g 仕込み、95℃ で完全に溶解した。60℃ に冷却後、メタクリル酸メチル 266 g、アクリル酸ブチル 266 g を仕込み、120 rpm で攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄 0.0058 g、亜硫酸水素ナトリウムの 10% 水溶液 10 g を添加した。次に、過硫酸カリウムの 0.5% 水溶液 50 g を 3 時間かけて添加し、乳化重合を行った。過硫酸カリウム添加開始 10 分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を 50～55℃ に保って重合を進めたところ、重合温度は 56～65℃ で推移した。過硫酸カリウム水溶液の添加終了後、1 時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度 39.7% のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表 2 に示す。

【0065】

実施例 28

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた 2 リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を 750 g、PVA-21 を 40 g 仕込み、95℃ で完全に溶解した。60℃ に冷却後、メタクリル酸メチル 266 g、アクリル酸ブチル 266 g を仕込み、120 rpm で攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウムの 10% 水溶液 25 g を添加した。次に、過酸化水素の 7% 水溶液 7 g を 3 時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始 3 分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。

認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は55～65℃で推移した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.8%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表2に示す。

【0066】

実施例 29

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750g、PVA-21を40g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル399g、アクリル酸ブチル133g、n-ドデシルメルカプタン2.6gを仕込み、120rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058g、L(+)酒石酸ナトリウムの10%水溶液25gを添加した。次に、過酸化水素の0.5%水溶液100gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始5分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.8%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表2に示す。

【0067】

実施例 210

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750g、PVA-21を40g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル133g、アクリル酸ブチル399g、n-ドデシルメルカプタン2.6gを仕込み、120rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058g、L(+)酒石酸ナトリウムの10%水溶液25gを添加した。次に、過酸化水素の0.5%水溶液100gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始5分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は58～62℃で推移し、操作性良

く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.7%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表2に示す。

【0068】

実施例 211

実施例22においてイカリ型攪拌翼の代わりに、3段パドル型攪拌翼を用いた他は、実施例22と同様に乳化重合を行い、安定にエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表2に示す。

【0069】

比較例 28

PVA-21の40gをイオン交換水400gに添加、95℃に加熱、溶解した水溶液を20℃に冷却し、メタクリル酸メチル266gおよびアクリル酸ブチル266gよりなる単量体混合物を混合、攪拌して、単量体乳化物を得た。別途、還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、3段パドル型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水350gおよびエタノール10gを装入して温度を80℃に昇温し、80℃を維持した状態で、過硫酸アンモニウム0.5gをイオン交換水10gに溶解した開始剤溶液を添加した。2分後に重合容器に前記単量体乳化物の添加を開始し、4時間かけて添加を終了した。添加終了後、さらに2時間攪拌を継続し、熟成を行った後、冷却してエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表2に示す。

【0070】

【表2】

	乳化重合条件						乳化重合評価結果										
	PVA		1,2-グリコール (モル%)	DH (モル%)	添加 方法	単量体		連鎖 移動剤 (初期一括)	鉄 化合物 (初期一括)	過酸化 物 (連続添加)	還元剤 (初期一括)	重合 温度 の推移 (℃)	重合 安定性 (g)	皮膜 強度 (kg/cm ²)	凍結融解 安定性	機械的 安定性 (%)	
	1,2-グリコール (モル%)	DH (モル%)				添加 方法	単量体 フタル酸ジアル キル										単量体 添加法
実施例21	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	有り	HPO	TAS	58-62	0.1	150	◎		0.1	
比較例21	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	連続	-	有り	HPO	TAS		乳化重合中にゲル化、乳化重合を得られず					
比較例22	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	なし	HPO	TAS		乳化重合中にゲル化、乳化重合を得られず					
実施例22	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	有り	HPO	TAS	58-62	0.1	155	◎		0.1	
比較例23	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	連続	n-ドデシル アルコール	有り	HPO	TAS		乳化重合中にゲル化、乳化重合を得られず					
比較例24	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	なし	HPO	TAS		乳化重合中にゲル化、乳化重合を得られず					
実施例23	PVA-23	2.5	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	有り	HPO	TAS	58-62	0.08	155	◎		0.1	
実施例24	PVA-24	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	有り	HPO	TAS	58-62	0.2	160	◎		0.2	
実施例25	PVA-26	2.5	80	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	有り	HPO	TAS	58-62	0.07	155	◎		0.1	
実施例26	PVA-27	2.2	93	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	有り	HPO	TAS	58-62	0.3	150	◎		0.4	
実施例27	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	有り	KPS	SHS	58-65	0.6	130	○		0.7	
実施例28	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	有り	HPO	TAS	55-65	0.7	140	○		0.5	
実施例29	PVA-21	2.2	88	初期一括	25/75 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	有り	HPO	TAS	58-62	0.1	155	◎		0.1	
実施例210	PVA-21	2.2	88	初期一括	75/25 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	有り	HPO	TAS	58-62	0.2	155	◎		0.1	
実施例211	PVA-21	2.2	88	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	n-ドデシル アルコール	有り	TPO	TAS	58-62	0.1	155	◎		0.1	
比較例28	PVA-21	2.2	88	連続 添加	50/50 (重量比)	連続	イソノール	なし	APS	-	75-85	1	125	△		1.3	

【0071】

次に、ビニルアルコール系重合体として、 α -オレフィン変性PVAを使用した実施例を挙げる。

実施例 31

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水750g、PVA-31（1,2-グリコール結合量1.5モル%、エチレン単位含有量3モル%、重合度500、けん化度93モル%）40g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル266g、アクリル酸ブチル266gを仕込み、120rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058g、L（+）酒石酸ナトリウムの10%水溶液25gを添加した。次に、過酸化水素の0.5%水溶液100gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始5分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.8%のエマルジョンを得た。

得られたエマルジョンを次の方法により評価した。その結果を表3に示す。

【0072】

（エマルジョンの評価）

（3）皮膜の耐水性

得られた水性エマルジョンを20℃65%RH下で、PET上に流延し、7日間乾燥させて500 μ mの乾燥皮膜を得た。この皮膜を直径2.5cmに打ち抜き、それを試料として20℃水に24時間浸漬した場合の、皮膜の吸水率、溶出率を求めた。

$$\text{溶出率(\%)} = \{1 - (\text{浸漬後の皮膜絶乾重量}) / (\text{浸漬前の皮膜絶乾重量})\} \\ \times 100$$

$$\text{吸水率(\%)} = \{(\text{浸漬後の皮膜吸水重量}) / (\text{浸漬前の皮膜絶乾重量})\} \\ \times 100$$

・浸漬前の皮膜絶乾重量；浸漬前の皮膜重量（含水）－{浸漬前の皮膜重量

(含水) × 皮膜含水率 (%) / 100}

- ・ 皮膜含水率; 皮膜 (20℃水に浸漬するサンプルとは別のサンプル) を、105℃で絶乾し、皮膜の含水率をあらかじめ求める。
- ・ 浸漬後の皮膜絶乾重量; 浸漬後の皮膜を105℃で絶乾した重量。
- ・ 浸漬後の皮膜吸水重量; 浸漬後の皮膜を水から引き上げた後、皮膜についた水をガーゼで拭き取った後秤量。

【0073】

比較例 3 1

還流冷却器、滴下ロート、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、実施例 3 1 で得られた PVA-3 1 を40 g 仕込み、95℃で完全に溶解した。次に窒素置換を行い、120 rpm で攪拌しながら、60℃に調整した後、塩化第一鉄 0.0058 g、L (+) 酒石酸ナトリウムの10%水溶液 25 g を添加した。その後、メタクリル酸メチル 266 g とアクリル酸ブチル 266 g の混合液を滴下ロートから2時間目標で連続的に添加、併せて0.5%過酸化水素水溶液 100 g を3時間目標で連続的に添加を開始した。外温を55℃に保って重合を行っていたところ、1時間後、重合系がゲル化したため、試験を中止した。

【0074】

比較例 3 2

実施例 3 1 において塩化第一鉄を用いなかった他は、実施例 3 1 と同様の仕込みで過酸化水素水溶液の添加を開始した。15分後に発熱、乳化重合が開始したため、外温を50℃に調整し、過酸化水素の添加を続けたところ、重合温度が65℃に達したため、過酸化水素の添加を中断した。しかし、発熱は止まらず、重合温度が70℃に達したため、重合のコントロールが出来ないと判断し、試験を中止した。

【0075】

実施例 3 2

実施例 3 1 において、さらに n-ドデシルメルカプタンを2.6 g 重合初期に仕込んだ他は、実施例 3 1 と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの

評価を併せて表3に示す。

【0076】

比較例33

比較例31において、さらにn-ドデシルメルカプタンを2.6g重合初期に仕込んだ他は、比較例31と同様に乳化重合を試みた。しかし、重合開始1時間30分後に重合系がゲル化し、試験を中止した。

【0077】

比較例34

比較例32において、さらにn-ドデシルメルカプタンを2.6g重合初期に仕込んだ他は、比較例32と同様に乳化重合を試みた。しかし、比較例32同様、発熱をコントロールすることが不可能であり、試験を中止した。

【0078】

実施例33

実施例32においてPVA-31の代わりに、PVA-33（1,2-グリコール結合量1.5モル%、エチレン単位含有量6モル%、重合度1000、けん化度93モル%）を用いた他は、実施例32と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表3に示す。

【0079】

実施例34

実施例32においてPVA-31の代わりに、PVA-35（1,2-グリコール結合量1.5モル%、エチレン単位含有量2モル%、重合度1700、けん化度88モル%）を用いた他は、実施例32と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表3に示す。

【0080】

実施例35

実施例32においてPVA-31の代わりに、PVA-36（1,2-グリコール結合量2.1モル%、エチレン単位含有量3モル%、重合度500、けん化度88モル%）を用いた他は、実施例32と同様に乳化重合を行った。得られたエマルジョンの評価を併せて表3に示す。

【0081】

実施例 36

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-31を40 g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル266 g、アクリル酸ブチル266 gを仕込み、120 rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058 g、亜硫酸水素ナトリウムの10%水溶液10 gを添加した。次に、過硫酸カリウムの0.5%水溶液50 gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過硫酸カリウム添加開始10分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は56～65℃で推移した。過硫酸カリウム水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.7%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表3に示す。

【0082】

実施例 37

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-31を40 g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル266 g、アクリル酸ブチル266 gを仕込み、120 rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058 g、L(+)-酒石酸ナトリウムの10%水溶液25 gを添加した。次に、過酸化水素の7%水溶液7 gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始3分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は55～65℃で推移した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.8%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表3に示す。

【0083】

実施例 38

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス

製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-31を40 g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル399 g、アクリル酸ブチル133 g、n-ドデシルメルカプタン2.6 gを仕込み、120 rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058 g、L(+)酒石酸ナトリウムの10%水溶液25 gを添加した。次に、過酸化水素の0.5%水溶液100 gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始5分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.8%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表3に示す。

【0084】

実施例39

還流冷却器、温度計、窒素吹込口、イカリ型攪拌翼を備えた2リットルガラス製重合容器に、イオン交換水を750 g、PVA-31を40 g仕込み、95℃で完全に溶解した。60℃に冷却後、メタクリル酸メチル133 g、アクリル酸ブチル399 g、n-ドデシルメルカプタン2.6 gを仕込み、120 rpmで攪拌しながら窒素置換を行った。その後、塩化第一鉄0.0058 g、L(+)酒石酸ナトリウムの10%水溶液25 gを添加した。次に、過酸化水素の0.5%水溶液100 gを3時間かけて添加し、乳化重合を行った。過酸化水素添加開始5分後に発熱が見られ、乳化重合の開始を確認した。その後、外温を50～55℃に保って重合を進めたところ、重合温度は58～62℃で推移し、操作性良く重合が進行した。過酸化水素水溶液の添加終了後、1時間熟成し、重合反応を完結したのち冷却した。その結果、固形分濃度39.7%のエマルジョンを得た。得られたエマルジョンの評価を併せて表3に示す。

【0085】

実施例310

実施例32においてイカリ型攪拌翼の代わりに、3段パドル型攪拌翼を用いた他は、実施例32と同様に乳化重合を行い、安定にエマルジョンを得た。得られ

たエマルジョンの評価を併せて表 3 に示す。

【 0 0 8 6 】

【表3】

乳化重合条件										エマルジョン評価結果									
	PVA			D4H (モル%)	Et (モル%)	1,2-グリコール (モル%)	添加 方法	単量体		連鎖 移動剤 (初期一括)	鉄 化合物 (初期一括)	過酸化物 (連続添加) (初期一括)	還元剤 (初期一括)	重合 温度 の推移 (°C)	重合 安定性 (g)	皮膜 強度 (kg/cm ²)	皮膜耐水性 溶出 (%)	膨潤 (%)	機械的 安定性 (%)
	アクリル酸	単量体 添加方法																	
実施例31	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	有り	HPO	TAS	58-82	0.5	150	5	17	0.3		
比較例31	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	連続	-	有り	HPO	TAS		乳化重合中にゲル化、エマルジョンを得られず						
比較例32	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	なし	HPO	TAS		乳化重合が制御不可能、試験中止						
実施例32	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ノドデシルメ ルカブタン	有り	HPO	TAS	58-82	0.3	160	3	15	0.2		
比較例33	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	連続	ノドデシルメ ルカブタン	有り	HPO	TAS		乳化重合中にゲル化、エマルジョンを得られず						
比較例34	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ノドデシルメ ルカブタン	なし	HPO	TAS		乳化重合が制御不可能、試験中止						
実施例33	PVA-33	93	6	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ノドデシルメ ルカブタン	有り	HPO	TAS	58-82	0.3	170	4	18	0.2		
実施例34	PVA-35	88	2	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ノドデシルメ ルカブタン	有り	HPO	TAS	58-82	0.4	160	7	21	0.6		
実施例35	PVA-36	88	3	2.1	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ノドデシルメ ルカブタン	有り	HPO	TAS	58-82	0.1	165	5	20	0.1		
実施例36	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	有り	KPS	SHS	56-65	0.7	130	13	30	0.8		
実施例37	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	-	有り	HPO	TAS	55-65	0.6	145	6	19	0.4		
実施例38	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	25/75 (重量比)	初期一括	ノドデシルメ ルカブタン	有り	HPO	TAS	58-82	0.3	155	8	20	0.2		
実施例39	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	75/25 (重量比)	初期一括	ノドデシルメ ルカブタン	有り	HPO	TAS	58-82	0.4	165	7	20	0.2		
実施例310	PVA-31	93	3	1.5	初期一括	50/50 (重量比)	初期一括	ノドデシルメ ルカブタン	有り	HPO	TAS	58-82	0.3	160	3	15	0.2		

【0087】

【発明の効果】

本発明の方法は、乳化（共）重合時の安定性だけでなく、重合の操作性に顕著に優れている。そして、得られる（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンは、エマルジョンの皮膜強度、耐アルカリ性、機械的安定性に優れており、ビニルアルコール系重合体として、高1，2-グリコール結合含有PVAを使用した場合に得られる（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンは、特に凍結融解安定性に優れており、さらにビニルアルコール系重合体として、 α -オレフィン変性PVAを使用した場合に得られる（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンは、耐水性に優れている。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 乳化（共）重合の安定性、重合の操作性に顕著に優れ、さらにエマルジョンの皮膜強度、耐アルカリ性、機械的安定性に優れた（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法を提供すること。さらにまた、これらの性能に加え、凍結融解安定性または耐水性に優れた（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法を提供すること。

【解決手段】 けん化度 70 モル%以上のビニルアルコール系重合体を分散剤とし、過酸化物と還元剤からなるレドックス系重合開始剤を用い、アクリル酸エステル系単量体およびメタクリル酸エステル系単量体から選ばれる少なくとも一種の単量体を乳化（共）重合する際に、（１）鉄化合物、（２）前記単量体および（３）前記ビニルアルコール系重合体を重合初期に仕込み、前記過酸化物を重合系中に連続的あるいは断続的に添加して乳化（共）重合することを特徴とする（メタ）アクリル系樹脂エマルジョンの製造方法。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 0 5 9 0 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 0 8 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地

氏 名

株式会社クラレ